

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-270402

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
B24D 3/12
C01F 17/00
C09C 1/68
H01L 21/768

(21)Application number : 08-077814

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.03.1996

(72)Inventor : MATSUZAWA JUN
KURATA YASUSHI
TANNO KIYOHITO
HONMA YOSHIO

(54) CERIUM OXIDE ABRAISIVES AND METHOD OF MANUFACTURING SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of cerium oxide abrasives best suited for high-speed grinding of an insulating film layer allowing global flattening and a substrate using the cerium oxide abrasives.

SOLUTION: These cerium oxide abrasives consist of slurry in which cerium oxide particles are obtained by a method wherein (1) a cerium compound unsolvable in trivalent water is dispersed in water and subjected to an oxide treatment in a solid state followed by a treatment at above 400° C, (2) a treatment is performed at a temperature exceeding 400° C after performing an oxide treatment by dropping an oxidant on a non-aqueous cerium compound (precipitate) to be obtained by adding such as ammonium hydrocarbonate to a water solution, in which a trivalent water-soluble cerium compound is dissolved, (3) non-aqueous cerium compounds to be obtained by making the water solution being neutral and alkaline by adding ammonium water to a water solution, into which a quadrivalent cerium compound is dissolved to a treatment at a temperature of 400° C. Then, an insulating film layer formed on the prescribed substrate is grinded with cerium oxide abrasives so as to manufacture the substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-270402

(43)公開日 平成9年(1997)10月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 2 1		H 0 1 L 21/304	3 2 1 P 3 2 1 M
B 2 4 D 3/12			B 2 4 D 3/12	
C 0 1 F 17/00			C 0 1 F 17/00	A
C 0 9 C 1/68	P A A		C 0 9 C 1/68	P A A
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-77814

(22)出願日 平成8年(1996)3月29日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 松沢 純

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72)発明者 倉田 靖

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化セリウム研磨剤及び基板の製造法

(57)【要約】

【目的】 グローバルな平坦化が可能な絶縁膜層を高速に研磨するために好適な酸化セリウム研磨剤及びその酸化セリウム研磨剤を使用する基板の製造法を提供する。

【構成】 (1) 3価の水に溶解しないセリウム化合物を水中に分散後固体状態のままで酸化処理を施した後、400℃以上で処理する、(2) 3価の水溶性のセリウム化合物を溶解させた水溶液に炭酸水素アンモニウム等を添加して得られる非水溶性セリウム化合物(沈殿物)に酸化剤を滴下するで酸化処理を施した後、400℃以上で処理する、(3) 4価のセリウム化合物を溶解させた水溶液にアンモニア水を添加する等により水溶液を中性、アルカリ性にして得られる非水溶性セリウム化合物を400℃以上で処理することにより得られた酸化セリウム粒子を水中に分散させたスラリーよりなる酸化セリウム研磨剤。所定の基板に形成された絶縁膜層を酸化セリウム研磨剤で研磨して基板を製造法する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化セリウム粒子を水中に分散させたスラリーを含む、所定の基板上に設けられた絶縁膜層を研磨する酸化セリウム研磨剤。

【請求項2】 酸化セリウム粒子が、水中に分散させた3価の非水溶性セリウム化合物を酸化剤により酸化させた後、400℃以上で処理することによって得られる酸化セリウム粒子である請求項1記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項3】 酸化セリウム粒子が、3価の水溶性セリウム化合物の水溶液から得られる非水溶性セリウム化合物を酸化剤により酸化させた後、400℃以上で処理することによって得られる酸化セリウム粒子である請求項1記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項4】 酸化剤が過酸化水素である請求項2又は3記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項5】 酸化セリウム粒子が、4価のセリウム化合物の水溶液を中性又はアルカリ性にして得られる非水溶性セリウム化合物を400℃以上で処理することによって得られる酸化セリウム粒子である請求項1記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項6】 スラリーが、水溶性有機高分子、水溶性陰イオン性界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤及び水溶性アミンから選ばれる少なくとも一種の分散剤を含む請求項1～5各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項7】 分散剤の添加量が酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01重量部から10重量部の範囲である請求項6記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項8】 所定の基板上に絶縁膜層を形成し、前記絶縁膜層を請求項1～7各項記載の酸化セリウム研磨剤で研磨する工程を含むことを特徴とする基板の製造法。

【請求項9】 絶縁膜層を研磨後に、基板を過酸化水素並びに硝酸、硫酸、炭酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム及び炭酸水素アンモニウムから選ばれる少なくとも一種を含む液の少なくとも一種で洗浄する工程を含むことを特徴とする請求項8記載の基板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸化セリウム研磨剤及びその酸化セリウム研磨剤を使用する半導体基板、配線基板等の基板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、超LSIの急激な高密度・高集積化が進み、アルミニウム配線の多層化、及びその配線パターンの微細化に伴う最小加工線幅の低減が要求されている。そこで、これらのLSIに用いられる層間絶縁膜にはこの微細な配線間隔を空洞無く埋め、かつ、その表面を平坦にする平坦化技術が求められている。

【0003】 一般に、この平坦化を必要とする層間絶縁膜は、プラズマCVD法及びECR-CVD法等の蒸着

法、SOG法などの塗布法により形成されている。これらの内、蒸着法(CVD法)は、テトラアルコキシシラン(以下、TEOSと略す)等の珪素化合物をプラズマ等で蒸発させ、これを基板上に堆積させることによってSiO₂膜を形成させる方法で、比較的低温で緻密な膜が得られることから、現在、上記絶縁膜の形成には主にこの方法が用いられている。しかし、従来から用いられているプラズマCVD法では、SiO₂膜は下地となる基板の形状に関係なく一様に形成されるので、比較的大きな凹凸がある半導体基板を用いると形成したSiO₂膜の表面も凹凸になってしまう。そこで、この凹凸を低減させるために、堆積とエッチングを並行して行うECR-CVD法等の新しいCVD法が検討されているが、完全に凹凸を解消できるレベルまでは達しておらず、SiO₂膜形成後に平坦化を施す処理が必要となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 超LSIは高密度・高集積化のために多層配線化が進み、特にロジック系デバイスではすでに4層以上になり表面の段差が大きくなる傾向にある。一方、配線のパターンニングのために用いるレジストの焦点深度は、配線の微細化に伴って浅くなる傾向にあり、上記の表面の高段差化が問題視されている。この高段差化を解消させるためにグローバルな平坦化が求められてきている。その一方法として、従来からSiウエハーの研磨に使用されている、化学研磨作用と機械的研磨作用の複合効果を利用した化学機械的研磨(CMP: Chemical Mechanical Polishing)の適用が期待されている。

【0005】 絶縁膜のうち、CVD法により形成された膜は、従来からSiウエハーの研磨に用いられているコロイダルシリカを分散させたスラリー(以下、シリカスラリーと略す)を研磨剤として用いることにより研磨が可能であることが認められている。しかし、その研磨速度はまだ十分とは言えず、研磨に長時間が必要とされているので、このままでは低コスト化が要求されているDRAMへの適用は難しいとされている。また、研磨後の洗浄方法もブラシで擦り取るなどの物理的な手法しか無く、完全にシリカ粒子を除去することは困難なので、半導体チップの製造ラインの汚染が心配されている。

【0006】 上記シリカスラリーは溶媒として水酸化カリウム水溶液を用いるのが一般的である。この様にスラリーをアルカリ性にすることで、シリカ粒子による機械的研磨に化学的な作用を加えることによって、その研磨速度をより向上させることができる。しかし、半導体チップの製造において、その工程内でカリウム等のアルカリ金属類を含有した材料を使用することは、得られた半導体チップの電気的特性への影響などから好ましくはない。そこで、アルカリ性を保持するために水酸化カリウム水溶液の代替えとしてアンモニア水溶液を用いたシリ

カスラーが開発されているが、その研磨速度はさらに20～30%低下することから、より研磨速度が早い研磨剤の開発が期待されている。

【0007】本発明は、グローバルな平坦化が可能な絶縁膜層を高速に研磨するために好適な酸化セリウム研磨剤及びその酸化セリウム研磨剤を使用する基板の製造法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化セリウム研磨剤は、水中に酸化セリウム粒子を分散させたスラーよりなるものが使用される。

【0009】本発明の基板の製造法は、所定の基板に絶縁膜を形成し、本発明の酸化セリウム研磨剤で研磨する工程を含むことを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】一般に、酸化セリウムは、代表的な希土類鉱物であるバストネサイト、モザナイト等を分離精製して得られるセリウム化合物（水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩等）を焼成することによって得られる。本発明で用いる酸化セリウム粒子も通常の方法で作製できるが、半導体の研磨に用いるので、不純物の混入を防ぐために特にアルカリ金属類及びハロゲン類の含有量は2ppm以下に抑える必要がある。

【0011】本発明に於いて、酸化セリウム粒子を作製する方法としては、例えば、（1）3価のセリウム化合物の中で水に溶解しないセリウム化合物を出発材料とし、これを水中に分散後、酸化剤を滴下することによって固体状態のままで酸化処理を施した後、400℃以上で処理することにより4価の酸化セリウム粒子を作製する方法、（2）3価のセリウム化合物の中で水溶性のものを

出発材料とし、これを溶解させた水溶液に炭酸水素アンモニウム等を添加して得られる非水溶性セリウム化合物（沈殿物）に酸化剤を滴下することによって固体状態のままで酸化処理を施した後、400℃以上で処理することにより4価の酸化セリウム粒子を作製する方法、（3）4価のセリウム化合物を出発材料とし、これを溶解させた水溶液にアンモニア水を添加する等により水溶液を中性、アルカリ性にして得られる非水溶性セリウム化合物を400℃以上で処理することにより4価の酸化セリウム粒子を作製する方法など好ましく使用されるが、特に制限は無い。

【0012】3価の非水溶性セリウム化合物としては、炭酸セリウム、水酸化セリウム、シュウ酸セリウム、酢酸セリウムなどの非水溶性セリウム塩が挙げられ、特に制限はない。これらの3価の非水溶性セリウム化合物を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他に、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミルなどを用いることができる。特に、分散粒子を細かくした方が後で施す酸化処理が容易に行えるので、ボールミルによる分散処理を施すのが好ましい。3価の非水溶

性セリウム化合物の濃度には特に制限は無いが、分散液の取り扱い易さから1～30重量%の範囲が好ましい。この3価の非水溶性セリウム化合物の分散液に酸化剤を添加することによって、固体状態のままで酸化処理を施すことにより4価の酸化セリウム粒子を得る。ここで用いる酸化剤としては、硝酸カリウム等の硝酸塩、過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸塩、クロム酸カリウム等のクロム酸塩、過酸化水素、ハロゲン、オゾンなどが挙げられる。これらの中では、酸化処理に伴う不純物の混入を防ぐために、過酸化水素を用いることが好ましい。酸化剤の添加量は、3価の非水溶性セリウム化合物1モルに対して1モル以上が必要であり、酸化処理を完結させることから1モル～10モルの範囲が好ましい。処理温度には特に制限は無いが、過酸化水素等の自己分解性の酸化剤を用いる場合には40℃以下で処理を開始することが好ましく、全量添加後、過剰な酸化剤を分解させるために80℃以上に加熱することが好ましい。この水溶液から、デカンテーション、ろ過、遠心分離などの通常の方法を用いて酸化セリウム粒子を回収すること。この回収方法としては、効率良く短時間で分離することが可能な遠心分離が好ましい。この際に、溶液のpHが酸側にあると粒子の沈殿が極めて遅く、一般的な遠心分離機では固液分離が困難になってしまうので、アンモニアなどの金属イオンを含まないアルカリ性物質を添加して溶液のpHを8以上にしてから遠心分離を行うことが好ましい。また、不純物濃度を低下させるために、沈殿物の洗浄を繰り返すことも有効である。回収した沈殿物を乾燥機などで水分を除去後、400℃以上で処理することにより、酸化セリウム粒子を得る。処理温度には特に制限は無いが、処理温度に伴って酸化セリウム粒子の結晶性が増加する傾向を示すので、400℃以上のできるだけ高い温度で処理させることが好ましい。この処理温度が400℃よりも低いと、得られた酸化セリウム粒子の結晶性が低く、これを用いて作製したスラーの研磨速度は著しく低くなる。

【0013】3価の水溶性セリウム化合物としては、硝酸セリウム、硫酸セリウム、塩化セリウムなどの水溶性セリウム塩が挙げられ、特に制限はない。これらを溶解させた水溶液中の3価の水溶性セリウム化合物の濃度には特に制限は無いが、沈殿物である非水溶性セリウム化合物生成後の懸濁液の取り扱い易さから1～30重量%の範囲が好ましい。これらの水溶液に炭酸水素アンモニウムの水溶液等を添加すると白色沈殿（非水溶性セリウム化合物）を生じる。ここで、炭酸水素アンモニウムの濃度は、3価の水溶性セリウム化合物1モルに対して1.5モル以上が必要であり、反応を完結させることから1.5モル～30モルの範囲が好ましい。この3価の水溶性セリウム化合物から得られた沈殿物（非水溶性セリウム化合物）の分散液に酸化剤を添加することによって、固体状態のままで酸化処理を施すことにより4価の

酸化セリウム粒子を得る。ここで用いる酸化剤としては、3価の非水溶性セリウム化合物の場合と同じものが使用できる。これらの中では、酸化処理に伴う不純物の混入を防ぐために、過酸化水素を用いることが好ましい。酸化剤の添加量は、3価の水溶性セリウム化合物1モルに対して1モル以上が必要であり、酸化処理を完結させることから1モル～10モルの範囲が好ましい。処理温度には特に制限は無いが、過酸化水素等の自己分解性の酸化剤を用いる場合には40℃以下で処理を開始することが好ましく、全量添加後、過剰な酸化剤を分解させるために80℃以上に加熱することが好ましい。この水溶液から、デカンテーション、ろ過、遠心分離などの通常の方法を用いて酸化セリウム粒子を回収する。この回収方法としては、効率良く短時間で分離することが可能な遠心分離が好ましい。この際に、溶液のpHが酸側にあると粒子の沈殿が極めて遅く、一般的な遠心分離機では固液分離が困難になってしまうので、アンモニアなどの金属イオンを含まないアルカリ性物質を添加して溶液のpHを8以上にしてから遠心分離を行うことが好ましい。また、不純物含有量を低下させるために、沈殿物を繰り返し洗浄することも有効である。回収した沈殿物を乾燥機などで水分を除去後、400℃以上で処理することにより、酸化セリウム粒子を得る。処理温度には特に制限は無いが、処理温度に伴って酸化セリウム粒子の結晶性が増加する傾向を示すので、400℃以上のできるだけ高い温度で処理させることが好ましい。この処理温度が400℃よりも低いと、得られた酸化セリウム粒子の結晶性が低く、これを用いて作製したスラリーの研磨速度は著しく低くなる。

【0014】4価のセリウム化合物としては、硫酸セリウム、硫酸アンモニウムセリウム、硝酸アンモニウムセリウムなどのセリウム塩が挙げられ、特に制限はない。これらを溶解させた水溶液中の4価のセリウム化合物の濃度には特に制限は無いが、沈殿物（酸化セリウム粒子）生成後の懸濁液の取り扱い易さから1～30重量%の範囲が好ましい。これらの水溶液は酸性であるが、水溶液にアンモニア水を添加する等により水溶液を中性、アルカリ性になると白色沈殿（酸化セリウム粒子）を生じる。ここで、アンモニア水の添加量は、懸濁液のpHが初めの酸性から中性を示すまで加える必要があり、中性を経てアルカリ性を示すまで若干過剰に添加することが好ましい。この水溶液から、デカンテーション、ろ過、遠心分離などの通常の方法を用いて酸化セリウム粒子を回収する。この回収方法としては、効率良く短時間で分離することが可能な遠心分離が好ましい。また、不純物の含有量を低下させるために、沈殿物を繰り返し洗浄することも有効である。回収した沈殿物を乾燥機などで水分を除去後、400℃以上で処理することにより、酸化セリウム粒子を得る。処理温度には特に制限は無いが、処理温度に伴って酸化セリウム粒子の結晶性が増加

する傾向を示すので、400℃以上のできるだけ高い温度で処理させることが好ましい。この処理温度が400℃よりも低いと、得られた酸化セリウム粒子の結晶性が低く、これを用いて作製したスラリーの研磨速度は著しく低くなる。これらの方法により製造された酸化セリウム粒子は、比表面積が100m²/g以下を、静置法により測定した見掛け密度が1.2g/ml以上を、タップ法により測定した見掛け密度は1.5g/ml以上を、粉末X線回折パターンの主ピークの半値幅が1.0°以下を、透過型電子顕微鏡による観察でその1次粒子径が50nm以下を、走査型電子顕微鏡による観察でその2次粒子径が1μm以下で120°より小さい角部を含まない輪郭を、それぞれ示した。

【0015】本発明における酸化セリウムスラリーは、上記の3つの方法により製造された酸化セリウム粒子、分散剤、及び水からなる組成物を分散させることによって得られる。ここで、酸化セリウム粒子の濃度には制限は無いが、懸濁液の取り扱い易さから1～30重量%の範囲が好ましい。また、分散剤としては、金属イオン類を含まないものとして、アクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、メタクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、ポリビニルアルコール等の水溶性有機高分子類、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等の水溶性陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエーテルグリコールモノステアレート等の水溶性非イオン性界面活性剤、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の水溶性アミン類などが挙げられる。これらの分散剤の添加量は、スラリー中の粒子の分散性及び沈降防止性などから酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01重量部から10重量部の範囲が好ましく、その分散効果を高めるためには分散処理時に分散機の中に粒子と同時に入れることが好ましい。これらの酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他に、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミルなどを用いることができる。特に酸化セリウム粒子を1μm以下の微粒子として分散させるためには、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、媒体攪拌式ミルなどの湿式分散機を用いることが好ましい。また、スラリーのアルカリ性を高めたい場合には、分散処理時又は処理後にアンモニア水などの金属イオンを含まないアルカリ性物質を添加することができる。逆に、スラリーを酸性にしたい場合には、分散処理時又は処理後に硝酸などのハロゲンイオンを含まない酸性物質を添加することができる。

【0016】本発明の半導体チップの製造で使用される絶縁膜は、プラズマCVD法及びECR-CVD法等の蒸着法により形成されている。プラズマCVD法は、TEOS等の珪素化合物をプラズマ等で蒸発させ、これを基板上に堆積させることによってSiO₂膜を形成させ

る方法で、比較的低温で緻密な膜が得られる。また、より平坦なSiO₂膜を得るためには、上記プラズマCVD法を改良したECR-CVD法、HDP-CVD法などが使用でき、特に制限は無い。

【0017】以上の方法により、所定の半導体基板、すなわち回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板、例えば予めIC回路を形成させてその上にアルミニウム配線をパターンニング済みの半導体基板上に絶縁膜層が形成される。ここで、半導体基板としては、Siウエハー、GaAsウエハーなどが挙げられるが、特に制限は無い。

【0018】所定の半導体基板、すなわち回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に形成された絶縁膜層を上記酸化セリウムスラリーで研磨することによって、絶縁膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限は無い。また、研磨布にはスラリーが留まる様な溝加工を施すことが好ましい。研磨条件には制限は無いが、定盤の回転速度は半導体基板が飛び出さない様に100rpm以下の低回転が好ましく、半導体基板にかかる圧力は研磨後に傷が発生しない様に1Kg/cm²以下が好ましい。研磨している間、研磨布にはスラリーをポンプ等で連続的に供給する。この時の供給量には制限は無いが、研磨布の表面が常にスラリーで覆われていることが好ましく、単位面積当りの供給量が例えば18インチ定盤に対して25ml/min以上の割合が特に好ましい。この供給量が25ml/minより少ないと、十分な研磨速度が得られず、また、スラリーの拡散が不十分なために均一な研磨が得られない。

【0019】研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、表面に付着した酸化セリウム粒子を除去するために、過酸化水素並びに硝酸、硫酸、炭酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム及び炭酸水素アンモニウムから選ばれる少なくとも一種を含む液の少なくとも一種の液中に浸漬してから再度水洗し、乾燥する。ここで、浸漬時間には特に制限は無いが、酸化セリウム粒子の溶解によって生じる気泡が発生しなくなる時点で処理の終了を判断することができる。また、浸漬温度には特に制限は無いが、過酸化水素水などの自己分解性を示すものを用いる場合には、40℃以下で処理することが好ましい。水洗後は、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

【0020】この様にして平坦化された絶縁膜層の上に、第2層目のアルミニウム配線を形成し、その配線間及び配線上に再度上記方法により絶縁膜を形成後、上記酸化セリウムスラリーを用いて研磨することによって、絶縁膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数の半導体を製造する。

【0021】

【実施例】

実施例

（酸化セリウム粒子の作製）炭酸セリウム50gを脱イオン水450g中に添加後、遊星ボールミルを用いて2800rpmで15分間分散処理を施すことによって、白色の炭酸セリウムスラリーを得た。このスラリーに攪拌をしながら過酸化水素水（約35%）29.2gを滴下し、さらに攪拌を続けながら1時間反応を進めてから、ウォーターバスを用いて90℃まで昇温させた。90℃で1時間攪拌後、室温まで冷却し、遠心分離機による固液分離後、120℃の乾燥機で24時間乾燥させ、さらにマッフル炉を用いて600℃で1時間加熱させることにより白色粉末30gを得た。この白色粉末のX線回折パターンを測定した結果、酸化セリウムであることが同定された。また、窒素吸着法により測定した比表面積は49m²/gを示し、静置法により測定した見掛け密度は1.8g/mlを示し、タップ法により測定した見掛け密度は2.01g/mlを示し、粉末X線回折パターンの主ピークの半値幅は0.75°を示し、透過型電子顕微鏡による観察から測定した1次粒子径は約20nmを示し、走査型電子顕微鏡による観察から測定した2次粒子径は0.2~0.3μmを示し、その輪郭には120°以下の角部は無く、滑らかな曲線を示すことが認められた。

【0022】（酸化セリウムスラリーの作製）上記酸化セリウム粉末2.5gを脱イオン水100g中に分散して、これにポリアクリル酸アンモニウム塩1gを添加後、遊星ボールミル（P-5型、フリッチェ製）を用いて2800rpmで30分間分散処理を施すことによって、乳白色の酸化セリウムスラリーを得た。コールターカウンタ（N-4型、日科機製）を用いてこのスラリーの粒度分布を測定した結果、平均粒子径が149nmと小さく、その分布は単分散で比較的分布も狭いことが分かった。

【0023】（絶縁層の形成）予めIC回路を形成させてその上にアルミニウム配線をパターンニング済みの4インチSiウエハーを真空蒸着装置にセットし、TEOSを材料としたプラズマCVD法により絶縁層を形成させた。

【0024】（半導体の研磨）保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーに上記絶縁層を形成させたSiウエハーをセットし、多孔質フッ素樹脂製の

研磨パッドを貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤上にSiウエハー面を下にしてホルダーを載せ、さらにその上に5kgの重しを載せた。定盤上に上記酸化セリウムスラリーを滴下しながら、上盤を50rpmで4分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後、Siウエハーをホルダーから外して、流水中で良く洗浄後、過酸化水素と硝酸を1:1に混合した液を入れたピーカの中に浸し、このピーカを超音波洗浄機中にセットして10分間洗浄した。酸化セリウムの溶解に伴う発泡が収まったことを確認後、ピーカ中からSiウエハーを取りだし、スピンドライヤで水滴を除去後、120℃の乾燥機で10分間乾燥させた。自動エリプソメータを用いて研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨により約4000Åの絶縁層が削られ、Siウエハー全面に渡ってほぼ均一の厚みになっていることが分った。また、Siウエハーをカットし、その断面をSEMで観察した結果、幅0.1μmで深さ1.0μmの配線間の溝部分にも空洞等の欠陥が見られず、十分な埋め込み性を示すことが分った。この工程を6回繰り返して6層配線を形成させたが、その断面のSEM観察から、各層においてSi基板全面に渡りその表面の段差

がほとんど認められず、配線パターンも精度良く切れていることが分った。

【0025】比較例

実施例と同様にして絶縁層を形成し、酸化セリウムスラリーを用いた研磨をせずに多層配線の形成を試みたが、3層以上になると表面の段差が極めて大きくなるために上下層間の絶縁性が破壊され、これ以上の多層化はできないことが分った。また、上記絶縁層の研磨をアンモニア水溶媒系のシリカスラリー（SS-225, Cabot社製商品名）を用いて試みたが、50rpmで10分間研磨しても約400Åしか削れず、Siウエハー全面に渡って平坦にするには極めて効率が悪いことが分った。

【0026】

【発明の効果】本発明の研磨剤により、基板の絶縁膜を高速で研磨することが可能となる。本発明の基板の製造法により、各層において基板全面に渡りその表面の段差がほとんど生じなくなるので、配線の微細化にも十分に対応でき、高密度・高集積化による多層配線化が実現できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号
H01L 21/768

(72)発明者 丹野 清仁
茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

FI 技術表示箇所
H01L 21/90 P

(72)発明者 本間 喜夫
東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内